

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-241640  
(43)Date of publication of application : 08.09.2000

(51)Int.Cl.

G02B 6/12  
G02B 1/10  
G02B 6/13  
G02F 1/313

(21)Application number : 11-215074

(71)Applicant : HITACHI CHEM CO LTD  
HITACHI LTD

(22)Date of filing : 29.07.1999

(72)Inventor : MIYADERA NOBUO  
TAKAHASHI TORU  
HONDA YUTAKA  
KOIBUCHI SHIGERU  
IDO TATSUMI  
TSUJI SHINJI  
NAGARA TAKAMITSU

(30)Priority

Priority number : 10365950 Priority date : 24.12.1998 Priority country : JP

(54) OPTICAL ELEMENT, ITS MANUFACTURE, AND OPTICAL MODULE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To raise adhesiveness of a fluorocarbon resin coating to a substrate and improve reliability, by sequentially forming a coating of an organic zirconium compound, a coating of a resin containing no fluorine, and a coating of a polyimide-based resin containing fluorine on the substrate.

SOLUTION: A coating of an organic zirconium compound, a coating of a resin containing no fluorine, and a coating of a polyimide-based resin containing fluorine are sequentially formed on a substrate. As the resin containing no fluorine, various resins such as a polyimide-based resin, silicone-based resin, acrylic resin, polycarbonate-based resin, epoxy-based resin, polyamide-based resin, polyester-based resin, or phenol-based resin can be used. In an application requiring heat resistance, a polyimide-based resin or a polyquinoline-based resin is preferable. Film thickness of the resin containing no fluorine is preferably at most 10  $\mu\text{m}$ , more preferably at most 1.0  $\mu\text{m}$ .

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2000-241640  
(P2000-241640A)

(43) 公開日 平成12年9月8日 (2000.9.8)

| (51) Int.Cl. <sup>7</sup> | 識別記号  | F I     | テ-リ-ト (参考)  |
|---------------------------|-------|---------|-------------|
| G 0 2 B                   | 6/12  | G 0 2 B | 6/12        |
|                           | 1/10  | G 0 2 F | 1/313       |
|                           | 6/13  | G 0 2 B | 1/10        |
| G 0 2 F                   | 1/313 |         | 6/12        |
|                           |       |         | N 2 H 0 4 7 |
|                           |       |         | 2 K 0 0 2   |
|                           |       |         | Z 2 K 0 0 9 |
|                           |       |         | M           |

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 13 頁)

|              |                          |          |  |
|--------------|--------------------------|----------|--|
| (21) 出願番号    | 特願平11-215074             | (71) 出願人 | 000004455<br>日立化成工業株式会社<br>東京都新宿区西新宿2丁目1番1号  |
| (22) 出願日     | 平成11年7月29日 (1999.7.29)   | (71) 出願人 | 000005108<br>株式会社日立製作所<br>東京都千代田区神田駿河台四丁目6番地 |
| (31) 優先権主張番号 | 特願平10-365950             | (72) 発明者 | 宮寺 信生<br>茨城県つくば市和台48 日立化成工業株式<br>会社総合研究所内    |
| (32) 優先日     | 平成10年12月24日 (1998.12.24) | (74) 代理人 | 100071559<br>弁理士 若林 邦彦                       |
| (33) 優先権主張国  | 日本 (J P)                 |          |  |

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光学素子、その製造法及び光モジュール

(57) 【要約】

【課題】 光学装置用材料として用いられているフッ素を含むポリイミド系樹脂被膜の基板に対する接着性を上げることにより光学素子の信頼性を向上させる。

【解決手段】 基板表面上に、有機ジルコニウム化合物の被膜を形成後に、フッ素を含まないポリイミド系樹脂被膜を形成し、フッ素を含むポリイミド系樹脂被膜を形成して光学素子を得る。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】基板上に有機ジルコニウム化合物の被膜、フッ素を含まない樹脂の被膜及びフッ素を含むポリイミド系樹脂の被膜が順次形成されていることを特徴とする光学素子。

【請求項2】基板表面上に有機ジルコニウム化合物の被膜を形成した上に、フッ素を含まない樹脂被膜を形成し、フッ素を含むポリイミド系樹脂被膜を形成する工程を備えることを特徴とする光学素子の製造法。

【請求項3】フッ素を含まない樹脂の膜厚が $10\mu\text{m}$ 以下である請求項1乃至2のいずれかに記載の光学素子または光学素子の製造法。

【請求項4】フッ素を含まない樹脂の膜厚が $1.0\mu\text{m}$ 以下である請求項1乃至2のいずれかに記載の光学素子または光学素子の製造法。

【請求項5】基板上に有機ジルコニウム化合物層、フッ素を含まない樹脂層及びフッ素を含むポリイミド系樹脂層が順次形成されて成るポリマー光導波路を有し、該ポリマー光導波路の一端若しくは両端にレーザ光源、受光素子または光ファイバのいずれかを配置していることを特徴とする光モジュール。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、フッ素を含むポリイミド系樹脂を用いた光学素子、その製造法及び光モジュールに関する。

## 【0002】

【従来の技術】フッ素を含むポリイミド系樹脂は、フッ素を含まないものに比べ、光の透過性が高い、屈折率が低いなどの特徴を有するために、光学装置に適用されている。例えば、特開平4-235506号公報には、表面が酸化シリコン膜で被覆されたシリコン基板の上に屈折率の異なる2種類のフッ素を含むポリイミド膜を形成してパターンニングを行い光導波路を作製し光学装置を製造する方法が示されている。

【0003】このようにフッ素を含むポリイミドを用いることにより、ガラスなどの無機材料を用いるものに比べて簡便なプロセスで光学特性に優れた光学装置を得ることができる。しかしながら、フッ素を含むポリイミドは、膜を形成する基板表面のガラス、石英、シリコン、酸化シリコン、窒化シリコン、アルミニウム、酸化アルミニウム、窒化アルミニウム、酸化タンタル、ガリウムヒ素などに対する接着性が低く長時間の使用における信頼性に問題があった。

【0004】上記問題点を解決する試みとして、特開平7-174930号公報には、基板表面上に有機ジルコニウム化合物の被膜を形成した上に、フッ素を含むポリイミド系樹脂被膜を形成する光学装置の製造法が示されている。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】ところが、有機ジルコニウム化合物の被膜のみの形成では、接着性が不足する。特に、光通信設備に用いられる光学装置のように長期間にわたる信頼性が要求される用途では、ブレッシャークッカー試験（ $121^{\circ}\text{C}$ 、2気圧）などの加速試験で200時間以上剥離しないことが必要であり、この場合、接着性が不足する。また、接着性は、基板の種類、フッ素を含むポリイミド系樹脂被膜の樹脂の種類によっても異なり、例えば、基板とフッ素を含むポリイミド系樹脂被膜との熱膨張係数の差が大きい場合、フッ素の含量が多い樹脂被膜を用いた場合、樹脂被膜の全体の厚さが厚い場合などに接着性が不足する。本発明は、光学装置用材料として用いられているフッ素を含むポリイミド系樹脂被膜の基板に対する接着性を上げることにより信頼性を向上させた光学素子、その製造法及び光モジュールを提供するものである。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】本発明の光学素子は、基板上に有機ジルコニウム化合物の被膜、フッ素を含まない樹脂の被膜及びフッ素を含むポリイミド系樹脂の被膜が順次形成されているものである。本発明の光学素子の製造法は、基板表面上に有機ジルコニウム化合物の被膜を形成した上に、フッ素を含まない樹脂被膜を形成し、フッ素を含むポリイミド系樹脂被膜を形成する工程を備えることを特徴とする。フッ素を含まない樹脂の膜厚は $10\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $1.0\mu\text{m}$ 以下であることがさらに好ましい。本発明の光モジュールは、基板上に有機ジルコニウム化合物層、フッ素を含まない樹脂層及びフッ素を含むポリイミド系樹脂層が順次形成されて成るポリマー光導波路を有し、該ポリマー光導波路の一端若しくは両端にレーザ光源、受光素子または光ファイバのいずれかを配置していることを特徴とする。

【0007】本発明は、基板、有機ジルコニウム化合物の被膜、フッ素を含まない樹脂被膜、フッ素を含むポリイミド系樹脂被膜が順次配置された構成とすることで、上記の問題点を解決し接着性に優れ、長時間使用しても安定な光学素子を提供するものである。

## 【0008】

【発明の実施の形態】本発明で光学素子とは、基板として、ガラス、石英等の無機材料、シリコン、ガリウムヒ素、アルミニウム、チタン等の半導体や金属材料、ポリイミド、ポリアミド等の高分子材料、またはこれらの材料を複合化した材料を用いて、これら基板の上に、光導波路、光合波器、光分波路、光減衰器、光回折器、光増幅器、光干渉器、光フィルタ、光スイッチ、波長変換器、発光素子、受光素子あるいはこれらが複合化されたものなどを形成したものを指す。上記の基板には、発光ダイオード、フォトダイオード等の半導体装置や金属膜が形成されることもあり、更に基板の保護や屈折率調整などのために、基板上に酸化シリコン、窒化シリコ

ン、酸化アルミニウム、窒化アルミニウム、酸化タンタルなどの被膜が形成されることもある。

【0009】本発明で用いられる有機ジルコニウム化合物としては、ジルコニウムエステルおよびジルコニウムキレート化合物が好ましい。

【0010】ジルコニウムエステルとしては、テトラプロピルジルコネート、テトラブチルジルコネートなどが挙げられ、ジルコニウムキレート化合物としては、テトラキス（アセチルアセトネート）ジルコニウム、モノブトキシトリス（アセチルアセトネート）ジルコニウム、ジブトキシビス（アセチルアセトネート）ジルコニウム、トリブトキシアセチルアセトネートジルコニウム、テトラ（エチルアセチルアセテート）ジルコニウム、モノブトキシトリス（エチルアセチルアセテート）ジルコニウム、ジブトキシビス（エチルアセチルアセテート）ジルコニウム、トリブトキシアセチルアセテート、テトラキス（エチルラクトネート）ジルコニウム、ビス（ビスアセチルアセトネート）ビス（エチルアセチルアセトネート）ジルコニウム、モノアセチルアセトネートトリス（エチルアセチルアセトネート）ジルコニウム、モノブトキシモノアセチルアセトネートビス（エチルアセチルアセトネート）ジルコニウムなどが挙げられる。ジルコニウムエステルおよびジルコニウムキレート化合物のいずれの場合でも、被膜形成時に酸化ジルコニウムを含むものであれば、これらの例示したものに限られるものではない。上記の化合物は、単独または混合して使用することができる。

【0011】有機ジルコニウム化合物は、メタノール、エタノール、ブタノール、ベンゼン、トルエン、N-メチル-2-ピロリドン、N, N-ジメチルアセトアミド、γ-ブチロラクトン等の有機溶剤、水などに溶解され、溶液としてスピン塗布法などにより基板表面上に塗布され、70～400℃で乾燥して被膜形成が行われる。有機ジルコニウム化合物の膜厚は、厚すぎると膜がもろくなるため3000Å以下が好ましい。

【0012】本発明で用いられるフッ素を含まない樹脂としては、ポリイミド系樹脂、シリコーン系樹脂、アクリル系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、エポキシ系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリエステル系樹脂、フェノール系樹脂等の種々の樹脂を用いることができる。基板との接着性のよい樹脂を用いる基板に応じて選択すればよい。素子の製造工程や使用環境などで耐熱性を要求される用途では、ポリイミド系樹脂、ポリキノリン系樹脂等が好ましい。フッ素を含まない樹脂としては、窒素を含む樹脂が好ましい。

【0013】本発明で用いられるフッ素を含まないポリイミド系樹脂としては、ポリイミド樹脂、ポリ（イミド・イソインドロキナゾリンジオンイミド）樹脂、ポリエーテルイミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂、ポリエステル

イミド樹脂などが挙げられる。本発明で用いられるフッ素を含まない樹脂は、フッ素原子を全く含まない樹脂の代わりにフッ素含量がフッ素を含むポリイミド系樹脂のフッ素含量に比べて十分低い樹脂を選択することができる。この場合には、フッ素含量は、フッ素を含むポリイミド系樹脂で形成されたコアの半以下であることが好ましい。具体的には、フッ素含量が10wt%以下であることが好ましい。さらに、好ましくは、2wt%以下であることが好ましい。

【0014】本発明で用いられるフッ素を含むポリイミド系樹脂としては、フッ素を有するポリイミド樹脂、フッ素を有するポリ（イミド・イソインドロキナゾリンジオンイミド）樹脂、フッ素を有するポリエーテルイミド樹脂、フッ素を有するポリアミドイミド樹脂などが挙げられる。ポリアミドイミド樹脂を得る場合には、塩化無水トリメリット酸などが用いられる。ポリイミド系樹脂の前駆体溶液は、N-メチル-2-ピロリドン、N, N-ジメチルアセトアミド、γ-ブチロラクトン、ジメチルスルホキシドなどの極性溶媒中で、テトラカルボン酸二無水物とジアミンの反応により得られる。フッ素を有するテトラカルボン酸二無水物とジアミンとの反応により、フッ素を含むポリイミド系樹脂の前駆体溶液を製造することができる。テトラカルボン酸二無水物とフッ素を有するジアミンとの反応により、フッ素を含むポリイミド系樹脂の前駆体溶液を製造することができる。テトラカルボン酸二無水物とジアミンのいずれもがフッ素を有していない場合に、フッ素を含まないポリイミド系樹脂の前駆体溶液を製造することができる。

【0015】フッ素を有するテトラカルボン酸二無水物の例としては、（トリフルオロメチル）ピロメリット酸二無水物、ジ（トリフルオロメチル）ピロメリット酸二無水物、ジ（ヘptaフルオロプロピル）ピロメリット酸二無水物、ペンタフルオロエチルピロメリット酸二無水物、ビス（3, 5-ジ（トリフルオロメチル）フェノキシ）ピロメリット酸二無水物、2, 2'-ビス（3, 4-ジカルボキシフェニル）ヘキサフルオロプロパン二無水物、5, 5'-ビス（トリフルオロメチル）-3, 3', 4, 4'-テトラカルボキシビフェニル二無水物、2, 2', 5, 5'-テトラキス（トリフルオロメチル）-3, 3', 4, 4'-テトラカルボキシビフェニル二無水物、5, 5'-ビス（トリフルオロメチル）-3, 3', 4, 4'-テトラカルボキシジフェニルエーテル二無水物、5, 5'-ビス（トリフルオロメチル）-3, 3', 4, 4'-テトラカルボキシベンゾフェノン二無水物、ビス（（トリフルオロメチル）ジカルボキシフェノキシ）ベンゼン二無水物、ビス（（トリフルオロメチル）ジカルボキシフェノキシ）（トリフルオロメチル）ベンゼン二無水物、ビス（ジカルボキシフェノキシ）（トリフルオロメチル）ベンゼン二無水物、ビス（ジカルボキシフェノキシ）ビス（トリフルオロメチル）

ル) ベンゼン二無水物、ビス (ジカルボキシフェノキシ) テトラキス (トリフルオロメチル) ベンゼン二無水物、2, 2-ビス { (4- (3, 4-ジカルボキシフェノキシ) フェニル) ヘキサフルオロプロパン二無水物、ビス { (トリフルオロメチル) ジカルボキシフェノキシ} ビス (トリフルオロメチル) ビフェニル二無水物、ビス { (トリフルオロメチル) ジカルボキシフェノキシ} ジフェニルエーテル二無水物、ビス (ジカルボキシフェノキシ) ビス (トリフルオロメチル) ビフェニル二無水物

1, 4-ビス (2-ヒドロキシヘキサフルオロイソプロピル) ベンゼンビス (トリメリット酸無水物)、1, 3-ビス (2-ヒドロキシヘキサフルオロイソプロピル) ベンゼンビス (トリメリット酸無水物)、などが挙げられ、2種類以上を混合して用いてもよい。

【0016】フッ素を有しないテトラカルボン酸二無水物の例としては、ピロメリット酸二無水物、ベンゼン-1, 2, 3, 4-テトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ジフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 2', 3, 3'-ジフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 3', 4'-ジフェニルテトラカルボン酸二無水物、p-ターフェニル-3, 4, 3'', 4''-テトラカルボン酸二無水物、m-ターフェニル-3, 4, 3'', 4''-テトラカルボン酸二無水物、1, 2, 5, 6-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 6, 7-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 4, 5-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、1, 4, 5, 8-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、2, 6-ジクロルナフタレン-1, 4, 5, 8-テトラカルボン酸二無水物、2, 7-ジクロルナフタレン-1, 4, 5, 8, テトラカルボン酸二無水物、2, 3, 6, 7-テトラクロルナフタレン-1, 4, 5, 8-テトラカルボン酸二無水物、2, 3, 5, 6-ピリジンテトラカルボン酸二無水物、3, 4, 9, 10-ペリレンテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、2, 2', 3, 3'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 3', 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ビフェニルエーテルテトラカルボン酸二無水物、4, 4'-スルホンジフタル酸二無水物、3, 3', 4, 4'-テトラフェニルシランテトラカルボン酸二無水物、3, 3'-4, 4'-ジフェニルエーテルテトラカルボン酸二無水物、1, 3-ビス (3, 4-ジカルボキシフェニル) -1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン二無水物、1- (2, 3-ジカルボキシフェニル) -3- (3, 4-ジカルボキシフェニル) -1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン二無水物、2, 2-ビス (3, 4-ジカルボキシフェニル) プロパン二無水物、2, 2-ビス

(2, 3-ジカルボキシフェニル) プロパン二無水物、1, 1-ビス (2, 3-ジカルボキシフェニル) エタン二無水物、

【0017】1, 1-ビス (3, 4-ジカルボキシフェニル) エタン二無水物、ビス (2, 3-ジカルボキシフェニル) メタン二無水物、ビス (3, 4-ジカルボキシフェニル) メタン二無水物、ビス (3, 4-ジカルボキシフェニル) スルホン二無水物、フェナンスレン-1, 8, 9, 10-テトラカルボン酸二無水物、ピラジン-2, 3, 5, 6-テトラカルボン酸二無水物、チオフエン-2, 3, 4, 5-テトラカルボン酸二無水物、ビス (3, 4-ジカルボキシフェニル) ジメチルシラン二無水物、ビス (3, 4-ジカルボキシフェニル) メチルフェニルシラン二無水物、ビス (3, 4-ジカルボキシフェニル) ジフェニルシラン二無水物、1, 4-ビス

(3, 4-ジカルボキシフェニル) ジメチルシリル) ベンゼン二無水物、1, 3-ビス (3, 4-ジカルボキシフェニル) -1, 1, 3, 3-テトラメチルジシクロヘキサン二無水物、p-フェニルビス (トリメリット酸モノエステル酸無水物)

エチレングリコールビス (トリメリット酸無水物)、プロパンジオールビス (トリメリット酸無水物)、ブタンジオールビス (トリメリット酸無水物)、ペンタンジオールビス (トリメリット酸無水物)、ヘキサジオールビス (トリメリット酸無水物)、オクタンジオールビス (トリメリット酸無水物)、デカンジオールビス (トリメリット酸無水物)、エチレンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸二無水物、デカヒドロナフタレン-1, 4, 5, 8-テトラカルボン酸二無水物、4, 8-ジメチル-1, 2, 3, 5, 6, 7-ヘキサヒドロナフタレン-1, 2, 5, 6-テトラカルボン酸二無水物、シクロペンタン-1, 2, 3, 4-テトラカルボン酸二無水物、

【0018】ピロリジン-2, 3, 4, 5-テトラカルボン酸二無水物、1, 2, 3, 4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、ビス (エキソ-ビシクロ [2, 2, 1] ヘプタン-2, 3-ジカルボン酸無水物) スルホン

ビシクロ (2, 2, 2) -オクト (7) -エン-2, 3, 5, 6-テトラカルボン酸二無水物、4, 4'-ビス (3, 4-ジカルボキシフェノキシ) ジフェニルスルフィド二無水物、5- (2, 5-ジオキソテトラヒドロフリル) -3-メチル-3-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸無水物、テトラヒドロフラン-2, 3, 4, 5-テトラカルボン酸二無水物、などが挙げられ、2種類以上を混合して用いてもよい。

【0019】フッ素を有するジアミンの例としては、4- (1H, 1H, 11H-エイコサフルオロウンデカノキシ) -1, 3-ジアミノベンゼン、4- (1H, 1H-パーフルオロ-1-ブタノキシ) -1, 3-ジアミノ

ベンゼン、4- (1H, 1H-パーフルオロ-1-ヘプタノキシ) -1, 3-ジアミノベンゼン、4- (1H, 1H-パーフルオロ-1-オクタノキシ) -1, 3-ジアミノベンゼン、4-ペンタフルオロフェノキシ-1, 3-ジアミノベンゼン、4- (2, 3, 5, 6-テトラフルオロフェノキシ) -1, 3-ジアミノベンゼン、4- (4-フルオロフェノキシ) -1, 3-ジアミノベンゼン、4- (1H, 1H, 2H, 2H-パーフルオロ-1-ヘキサノキシ) -1, 3-ジアミノベンゼン、

【0020】4- (1H, 1H, 2H, 2H-パーフルオロ-1-ドデカノキシ) -1, 3-ジアミノベンゼン、(2, 5-) ジアミノベンゾトリフルオリド、ビス (トリフルオロメチル) フェニレンジアミン、ジアミノテトラ (トリフルオロメチル) ベンゼン、ジアミノ (ペンタフルオロエチル) ベンゼン、2, 5-ジアミノ (パーフルオロヘキシル) ベンゼン、2, 5-ジアミノ (パーフルオロブチル) ベンゼン、1, 4-ビス (4-アミノフェニル) ベンゼン、p-ビス (4-アミノ-2-トリフルオロメチルフェノキシ) ベンゼン、ビス (アミノフェノキシ) ビス (トリフルオロメチル) ベンゼン、ビス {2- [(アミノフェノキシ) フェニル] ヘキサフルオロイソプロピル} ベンゼン、2, 2'-ビス (トリフルオロメチル) -4, 4'-ジアミノビフェニル、3, 3'-ビス (トリフルオロメチル) -4, 4'-ジアミノビフェニル、オクタフルオロベンジジン、ビス { (トリフルオロメチル) アミノフェノキシ} ビフェニル、4, 4'-ビス (4-アミノ-2-トリフルオロメチルフェノキシ) ビフェニル、4, 4'-ビス (4-アミノ-3-トリフルオロメチルフェノキシ) ビフェニル、1, 4-ビス (アニリノ) オクタフルオロブタン、1, 5-ビス (アニリノ) デカフルオロペンタン、1, 7-ビス (アニリノ) テトラデカフルオロヘプタン、3, 3'-ジフルオロ-4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 3', 5, 5'-テトラフルオロ-4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、2, 2'-ビス (トリフルオロメチル) -4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 3'-ビス (トリフルオロメチル) -4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、

【0021】3, 3', 5, 5'-テトラキス (トリフルオロメチル) -4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 3'-ジフルオロ-4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、3, 3'-ジ (トリフルオロメチル) -4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、3, 3', 5, 5'-テトラフルオロ-4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、3, 3', 5, 5'-テトラキス (トリフルオロメチル) -4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、3, 3'-ジフルオロ-4, 4'-ジアミノジフェニルプロパン、3, 3', 5, 5'-テトラフルオロ-4, 4'-ジアミノジフェニルプロパン、3, 3'-ビス

(トリフルオロメチル) -4, 4'-ジアミノジフェニルプロパン、3, 3', 5, 5'-テトラ (トリフルオロメチル) -4, 4'-ジアミノジフェニルプロパン、3, 3'-ジフルオロ-4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、3, 3', 5, 5'-テトラフルオロ-4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、3, 3'-ビス (トリフルオロメチル) -4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、3, 3', 5, 5'-テトラキス (トリフルオロメチル) -4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、4, 4'-ビス (4-アミノ-2-トリフルオロメチルフェノキシ) ジフェニルスルホン、4, 4'-ビス (3-アミノ-5-トリフルオロメチルフェノキシ) ジフェニルスルホン、3, 3'-ジフルオロ-4, 4'-ジアミノジフェニルスルフィド、3, 3', 5, 5'-テトラフルオロ-4, 4'-ジアミノジフェニルスルフィド、3, 3'-ビス (トリフルオロメチル) -4, 4'-ジアミノジフェニルスルフィド、

【0022】3, 3', 5, 5'-テトラキス (トリフルオロメチル) -4, 4'-ジアミノジフェニルスルフィド、3, 3'-ジフルオロ-4, 4'-ジアミノベンゾフェノン、3, 3', 5, 5'-テトラフルオロ-4, 4'-ジアミノベンゾフェノン、3, 3'-ビス (トリフルオロメチル) -4, 4'-ジアミノベンゾフェノン、3, 3', 5, 5'-テトラ (トリフルオロメチル) -4, 4'-ジアミノベンゾフェノン、4, 4'-ジアミノ-p-テルフェニル、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジアミノジフェニルヘキサフルオロプロパン、3, 3'-ジメトキシ-4, 4'-ジアミノジフェニルヘキサフルオロプロパン、3, 3'-ジエトキシ-4, 4'-ジアミノジフェニルヘキサフルオロプロパン、3, 3'-ジフルオロ-4, 4'-ジアミノジフェニルヘキサフルオロプロパン、3, 3'-ジクロロ-4, 4'-ジアミノジフェニルヘキサフルオロプロパン、3, 3'-ジブromo-4, 4'-ジアミノジフェニルヘキサフルオロプロパン、3, 3', 5, 5'-テトラメトキシ-4, 4'-ジアミノジフェニルヘキサフルオロプロパン、3, 3', 5, 5'-テトラエトキシ-4, 4'-ジアミノジフェニルヘキサフルオロプロパン、3, 3', 5, 5'-テトラクロロ-4, 4'-ジアミノジフェニルヘキサフルオロプロパン、3, 3', 5, 5'-テトラブromo-4, 4'-ジアミノジフェニルヘキサフルオロプロパン、3, 3', 5, 5'-テトラキス (トリフルオロメチル) -4, 4'-ジアミノジフェニルヘキサフルオロプロパン、

【0023】3, 3'-ビス (トリフルオロメチル) -4, 4'-ジアミノジフェニルヘキサフルオロプロパ

ン、2, 2-ビス(4-アミノフェニル)ヘキサフルオロプロパン、1, 3-ビス(アニリノ)ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス{4-(4-アミノフェノキシ)フェニル}ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス{4-(3-アミノフェノキシ)フェニル}ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス{4-(2-アミノフェノキシ)フェニル}ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス{4-(4-アミノフェノキシ)-3, 5-ジメチルフェニル}ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス{4-(4-アミノフェノキシ)-3, 5-ジトリフルオロメチルフェニル}ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス{4-(4-アミノ-3-トリフルオロメチルフェノキシ)フェニル}ヘキサフルオロプロパン、ビス

{(トリフルオロメチル)アミノフェノキシ}フェニル}ヘキサフルオロプロパン、1, 3-ジアミノ-5-(パーフルオロネニルオキシ)ベンゼン、1, 3-ジアミノ-4-メチル-5-(パーフルオロネニルオキシ)ベンゼン、1, 3-ジアミノ-4-メトキシ-5-(パーフルオロネニルオキシ)ベンゼン、1, 3-ジアミノ-2, 4, 6-トリフルオロ-5-(パーフルオロネニルオキシ)ベンゼン、1, 3-ジアミノ-4-クロロ-5-(パーフルオロネニルオキシ)ベンゼン、1, 3-ジアミノ-4-ブロモ-5-(パーフルオロネニルオキシ)ベンゼン、1, 2-ジアミノ-4-(パーフルオロネニルオキシ)ベンゼン、

【0024】1, 2-ジアミノ-4-メチル-5-(パーフルオロネニルオキシ)ベンゼン、1, 2-ジアミノ-4-メトキシ-5-(パーフルオロネニルオキシ)ベンゼン、1, 2-ジアミノ-3, 4, 6-トリフルオロ-5-(パーフルオロネニルオキシ)ベンゼン、1, 2-ジアミノ-4-クロロ-5-(パーフルオロネニルオキシ)ベンゼン、1, 2-ジアミノ-4-ブロモ-5-(パーフルオロネニルオキシ)ベンゼン、1, 4-ジアミノ-3-(パーフルオロネニルオキシ)ベンゼン、1, 4-ジアミノ-2-メチル-5-(パーフルオロネニルオキシ)ベンゼン、1, 4-ジアミノ-2-メトキシ-5-(パーフルオロネニルオキシ)ベンゼン、1, 4-ジアミノ-2, 3, 6-トリフルオロ-5-(パーフルオロネニルオキシ)ベンゼン、1, 4-ジアミノ-2-クロロ-5-(パーフルオロネニルオキシ)ベンゼン、1, 4-ジアミノ-2-ブロモ-5-(パーフルオロネニルオキシ)ベンゼン、1, 3-ジアミノ-5-(パーフルオロヘキセニルオキシ)ベンゼン、1, 3-ジアミノ-4-メチル-5-(パーフルオロヘキセニルオキシ)ベンゼン、1, 3-ジアミノ-4-メトキシ-5-(パーフルオロヘキセニルオキシ)ベンゼン、1, 3-ジアミノ-2, 4, 6-トリフルオロ-5-(パーフルオロヘキセニルオキシ)ベンゼン、1, 3-ジアミノ-4-クロロ-5-(パーフルオロヘキセニルオキシ)ベンゼン、1, 3-

ジアミノ-4-ブロモ-5-(パーフルオロヘキセニルオキシ)ベンゼン、1, 2-ジアミノ-4-(パーフルオロヘキセニルオキシ)ベンゼン、1, 2-ジアミノ-4-メチル-5-(パーフルオロヘキセニルオキシ)ベンゼン、

【0025】1, 2-ジアミノ-4-メトキシ-5-(パーフルオロヘキセニルオキシ)ベンゼン、1, 2-ジアミノ-3, 4, 6-トリフルオロ-5-(パーフルオロヘキセニルオキシ)ベンゼン、1, 2-ジアミノ-4-クロロ-5-(パーフルオロヘキセニルオキシ)ベンゼン、1, 2-ジアミノ-4-ブロモ-5-(パーフルオロヘキセニルオキシ)ベンゼン、1, 4-ジアミノ-3-(パーフルオロヘキセニルオキシ)ベンゼン、1, 4-ジアミノ-2-メチル-5-(パーフルオロヘキセニルオキシ)ベンゼン、1, 4-ジアミノ-2-メトキシ-5-(パーフルオロヘキセニルオキシ)ベンゼン、1, 4-ジアミノ-2, 3, 6-トリフルオロ-5-(パーフルオロヘキセニルオキシ)ベンゼン、1, 4-ジアミノ-2-クロロ-5-(パーフルオロヘキセニルオキシ)ベンゼン、1, 4-ジアミノ-2-ブロモ-5-(パーフルオロヘキセニルオキシ)ベンゼンなどが挙げられ、2種類以上を混合して用いてもよい。

【0026】フッ素を有しないジアミンの例としては、p-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン、2, 6-ジアミノピリジン、1, 5-ジアミノナフタレン、2, 6-ジアミノナフタレン、ベンジジン、3, 3'-ジメチルベンジジン、3, 3'-ジメトキシベンジジン、3, 3'-ジアミノベンゾフェノン、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジアミノベンゾフェノン、3, 3'-ジメトキシ-4, 4'-ジアミノベンゾフェノン、3, 3'-ジエトキシ-4, 4'-ジアミノベンゾフェノン、3, 3'-ジクロロ-4, 4'-ジアミノベンゾフェノン、3, 3'-ジブロモ-4, 4'-ジアミノベンゾフェノン、3, 3', 5, 5'-テトラメチル-4, 4'-ジアミノベンゾフェノン、3, 3', 5, 5'-テトラメトキシ-4, 4'-ジアミノベンゾフェノン、3, 3', 5, 5'-テトラエトキシ-4, 4'-ジアミノベンゾフェノン、3, 3', 5, 5'-テトラクロロ-4, 4'-ジアミノベンゾフェノン、3, 3', 5, 5'-テトラブロモ-4, 4'-ジアミノベンゾフェノン、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 3'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 3'-ジイソプロピル-4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 3'-ジメトキシ-4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 3'-ジエトキシ-4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 3'-ジクロロ-4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 3'-ジブロモ-4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、3,

【0029】4, 4'-ジアミノジフェニルスルフィド、3, 3'-ジアミノジフェニルスルフィド、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジアミノジフェニルスルフィド、3, 3'-ジメトキシ-4, 4'-ジアミノジフェニルスルフィド、3, 3'-ジエトキシ-4, 4'-ジアミノジフェニルスルフィド、3, 3'-ジクロロ-4, 4'-ジアミノジフェニルスルフィド、3, 3'-ジブロモ-4, 4'-ジアミノジフェニルスルフィド、3, 3', 5, 5'-テトラメチル-4, 4'-ジアミノジフェニルスルフィド、3, 3', 5, 5'-テトラメトキシ-4, 4'-ジアミノジフェニルスルフィド、3, 3', 5, 5'-テトラエトキシ-4, 4'-ジアミノジフェニルスルフィド、3, 3', 5, 5'-テトラクロロ-4, 4'-ジアミノジフェニルスルフィド、3, 3', 5, 5'-テトラプロモ-4, 4'-ジアミノジフェニルスルフィド、1, 4-ビス-(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 3-ビス-(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、2, 2-ビス-(4-アミノフェノキシフェニル)プロパン、ビス-(4-アミノフェノキシフェニル)スルホン、ビス-(4-アミノフェノキシフェニル)スルフィド、ビス-(4-アミノフェノキシフェニル)ビフェニル、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル-3-スルホンアミド、3, 4'-ジアミノジフェニルエーテル-4-スルホンアミド、3, 4'-ジアミノジフェニルエーテル-3'-スルホンアミド、3, 3'-ジアミノジフェニルエーテル-4-スルホンアミド、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン-3-スルホンアミド、3, 4'-ジアミノジフェニルメタン-

4-スルホンアミド、3, 4'-ジアミノジフェニルメタン-3'-スルホンアミド、

【0030】3, 3'-ジアミノジフェニルメタン-4-スルホンアミド、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン-3-スルホンアミド、3, 4'-ジアミノジフェニルスルホン-4-スルホンアミド、3, 4'-ジアミノジフェニルスルホン-3'-スルホンアミド、3, 3'-ジアミノジフェニルスルホン-4-スルホンアミド、4, 4'-ジアミノジフェニルサルファイド-3-スルホンアミド、3, 4'-ジアミノジフェニルサルファイド-4-スルホンアミド、3, 3'-ジアミノジフェニルサルファイド-4-スルホンアミド、3, 4'-ジアミノジフェニルサルファイド-3'-スルホンアミド、1, 4-ジアミノベンゼン-2-スルホンアミド、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル-3-カルボンアミド、3, 4'-ジアミノジフェニルエーテル-4-カルボンアミド、3, 4'-ジアミノジフェニルエーテル-3'-カルボンアミド、3, 3'-ジアミノジフェニルエーテル-4-カルボンアミド、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン-3-カルボンアミド、3, 4'-ジアミノジフェニルメタン-4-カルボンアミド、3, 4'-ジアミノジフェニルメタン-3'-カルボンアミド、3, 3'-ジアミノジフェニルメタン-4-カルボンアミド、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン-3-カルボンアミド、3, 4'-ジアミノジフェニルスルホン-4-カルボンアミド、3, 4'-ジアミノジフェニルスルホン-3'-カルボンアミド、3, 3'-ジアミノジフェニルスルホン-4-カルボンアミド、4, 4'-ジアミノジフェニルサルファイド-3-カルボンアミド、3, 4'-ジアミノジフェニルサルファイド-4-カルボンアミド、3, 3'-ジアミノジフェニルサルファイド-4-カルボンアミド、3, 4'-ジアミノジフェニルサルファイド-3'-カルボンアミド、1, 4-ジアミノベンゼン-2-カルボンアミド、4-アミノフェニル-3-アミノ安息香酸、

【0031】2, 2-ビス(4-アミノフェニル)プロパン、ビス(4-アミノフェニル)ジエチルシラン、ビス(4-アミノフェニル)ジフェニルシラン、ビス(4-アミノフェニル)エチルホスフィンオキサイド、ビス(4-アミノフェニル)-N-ブチルアミン、ビス(4-アミノフェニル)-N-メチルアミン、N-(3-アミノフェニル)-4-アミノベンズアミド、2, 4-ビス( $\beta$ -アミノ- $\epsilon$ -ブチル)トルエン、ビス(p- $\beta$ -アミノ- $\epsilon$ -ブチル-フェニル)エーテル、ビス(p- $\beta$ -メチル- $\gamma$ -アミノ-ペンチル)ベンゼン、ビス-p-(1, 1-ジメチル-5-アミノペンチル)ベンゼン、ヘキサメチレンジアミン、ヘプタメチレンジアミン、オクタメチレンジアミン、ノナメチレンジアミン、デカメチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、プロピレンジアミン、3-メチル

ルヘプタメチレンジアミン、4, 4'-ジメチルヘプタメチレンジアミン、2, 11-ジアミノドデカン、1, 2-ビス(3-アミノプロポキシ)エタン、2, 2-ジメチルプロピレンジアミン、3-メトキシーヘキサメチレンジアミン、2, 5-ジメチルヘキサメチレンジアミン、2, 5-ジメチルヘプタメチレンジアミン、5-メチルノナメチレンジアミン、2, 17-ジアミノアイコサデカン、1, 4-ジアミノシクロヘキサン、1, 10-ジアミノ-1, 10-ジメチルデカン、1, 12-ジアミノオクタデカン、などが挙げられ、2種類以上を混合して用いてもよい。

【0032】ジアミンの一部としては、シリコンジアミンを使用してもよい。シリコンジアミンとしては、1, 3-ビス(3-アミノプロピル)-1, 1, 1-テトラフェニルジシロキサン、1, 3-ビス(3-アミノプロピル)-1, 1, 1-テトラメチルジシロキサン、1, 3-ビス(4-アミノブチル)-1, 1, 1-テトラメチルジシロキサンなどがある。シリコンジアミンを使用するときは、これらは、ジアミンの総量に対して、0.1~10モル%使用するのが好ましい。上記のテトラカルボン酸二無水物およびジアミンは二種以上を併用してもよい。ポリイミド系樹脂の前駆体溶液として、感光性を有するものを使用することもできる。

【0033】ポリイミド前駆体溶液は、スピナあるいは印刷などによる方法により基板表面上に塗布され、最終温度200~400℃で熱処理し硬化されてフッ素を含まないポリイミド系樹脂被膜とされる。フッ素を含まないポリイミド系樹脂被膜の厚さは、ポリイミド前駆体溶液の濃度、粘度、スピナの回転数などを変えることにより所定の厚さに制御する。

【0034】フッ素を含まないポリイミド系樹脂被膜の厚さは、10 $\mu$ m以下であることが好ましい。10 $\mu$ mを超えると、フッ素を含まない樹脂被膜及びフッ素を含むポリイミド系樹脂被膜の樹脂皮膜全体の厚みが大となり、基板との膨張係数の差に基づく応力によるそりが発生しやすくなる。また樹脂皮膜全体の厚みの均一性が達成されにくくなる。フッ素を含まないポリイミド系樹脂被膜の厚さは、1.0 $\mu$ m以下であることがより好ましい。フッ素を含まないポリイミド系樹脂被膜の厚さは、その上に形成されるフッ素を含むポリイミド系樹脂被膜を用いて製造された光導波路の構成によって最適に選択されなければならない。すなわち、フッ素を含まないポリイミド系樹脂被膜の上が直接コア(光導波層)となるような光導波路を形成する場合や、フッ素を含まないポリイミド系樹脂被膜とコアとが近接して構成された光導波路を形成する場合(フッ素を含まないポリイミド系樹脂被膜とコアとの間に位置するクラッド層の厚さが薄い場合)などは、フッ素を含まないポリイミド系樹脂被膜が光損失増大の要因となるため、フッ素を含まないポリイミド系樹脂被膜の厚さを薄くすることが好ましい。具

体的な厚さは、基板、フッ素を含まないポリイミド系樹脂被膜、フッ素を含むポリイミド系樹脂被膜で形成されたクラッド、コアの屈折率、及び、それぞれの高さ、幅などを考慮して決定されるべきであるが、一般には伝送路である光ファイバとの整合性を考慮し、フッ素を含むポリイミド系樹脂被膜からなる光導波路のコアのサイズは $10\mu\text{m}$ 前後とすることが多く、同導波路を伝播する光に対する損失を十分に低減するためには、フッ素を含まないポリイミド系樹脂被膜の厚さは、コア層の $1/10$ 以下にすることが望ましく、先の例の場合には $1.0\mu\text{m}$ 以下とすることがより好ましい。さらにより好ましくは、 $0.5\mu\text{m}$ である。

【0035】ポリイミド前駆体溶液は、スピナあるいは印刷などによる方法により基板表面上に塗布され、最終温度 $200\sim 400^\circ\text{C}$ で熱処理し硬化されてフッ素を含むポリイミド系樹脂被膜とされる。フッ素を含むポリイミド系樹脂被膜は、必要に応じて公知の方法により、エッチング、あるいは、光を含む電磁波や電子線を含む粒子線の照射によって光導波路を形成することができる。光導波路を形成するにあつては、公知の方法により、フッ素を含むポリイミド系樹脂被膜が屈折率の異なる複数の被膜から構成された光導波路とすることができる。

#### 【0036】

【実施例】以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例によって限定されるものではない。

#### 実施例 1

(有機ジルコニウム化合物溶液の調製) 有機ジルコニウム化合物溶液として、トリブトキシアセチルアセトネートジルコニウムをブタノールに溶解して、1重量%の溶液を調合した。

(フッ素を含まないポリイミド前駆体溶液の調製) フッ素を含まないポリイミド前駆体溶液は、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル 35.33g 及び 4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル-3-カルボンアミド 4.77g を N-メチル-2-ピロリドン 528.3g に溶解した後に、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物 31.69g 及びピロメリット酸二無水物 21.44g を添加し、室温で 6 時間攪拌することにより得た。

(フッ素を含むポリイミド前駆体溶液の調製) フッ素を含むポリイミド前駆体溶液は、2, 2'-ビス(4'-アミノフェニル)ヘキサフルオロプロパン 21.47g を N, N-ジメチルアセトアミド 450g に溶解した後に、2, 2'-ビス(3, 4'-ジカルボキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン酸二無水物 28.53g を添加し、室温で 20 時間攪拌することにより得た。

(有機ジルコニウム化合物の被膜の形成) 基板は、表面に $2\mu\text{m}$ 厚の $\text{SiO}_2$ 膜を形成した 5 インチのシリコンウエハを使用した。基板上に上記の有機ジルコニウム化

合物溶液を滴下しスピン塗布 ( $3000\text{rpm}/30$  秒) を行った後にホットプレート ( $200^\circ\text{C}/5$  分) で乾燥して有機ジルコニウム化合物の被膜 (膜厚約  $200\text{\AA}$ ) を形成した。

(フッ素を含まないポリイミド系樹脂被膜の形成) その上に上記フッ素を含まないポリイミド前駆体溶液を滴下しスピン塗布 ( $2000\text{rpm}/30$  秒) を行った後にオープン ( $100^\circ\text{C}/30$  分 +  $200^\circ\text{C}/30$  分 +  $350^\circ\text{C}/60$  分) で硬化してフッ素を含まないポリイミド膜を形成した。

(フッ素を含むポリイミド系樹脂被膜の形成) 次に、その上に上記フッ素を含むポリイミド前駆体溶液を滴下しスピン塗布 ( $2000\text{rpm}/30$  秒) を行った後にオープン ( $100^\circ\text{C}/30$  分 +  $200^\circ\text{C}/30$  分 +  $350^\circ\text{C}/60$  分) で硬化してフッ素を含むポリイミド膜を形成した。

#### 【0037】比較例 1

比較例として、有機ジルコニウム化合物の被膜並びにフッ素を含まないポリイミド系樹脂被膜を形成しないで、基板上に直接フッ素を含むポリイミド被膜を同じ条件で形成した試料を作製した (図 9)。

#### 【0038】比較例 2

比較例として、有機ジルコニウム化合物の被膜を形成しないで、基板上にフッ素を含まないポリイミド系樹脂被膜のみを形成し、次に、フッ素を含むポリイミド被膜を同じ条件で形成した試料を作製した (図 10)。

#### 【0039】比較例 3

比較例として、基板上に有機ジルコニウム化合物の被膜のみを形成した後、フッ素を含まないポリイミド系樹脂被膜を形成せずに、直接フッ素を含むポリイミド被膜を同じ条件で形成した試料を作製した (図 11)。

【0040】(接着性評価) 接着性の試験は、JISK 5400 の基盤目試験法に準じて、ポリイミド膜をカッターナイフにより  $1\times 1\text{mm}$  の正方形 100 個に切りその部分にセロハンテープを密着させた後に引き剥がし、テープ剥離後の接着残数により評価した。また、水分による接着性の低下を調べるために、プレッシャークッカー試験 ( $121^\circ\text{C}$ 、2 気圧) を行った。接着性評価結果を図 1 に示す。実施例においては何れの比較例に比べても接着性が向上することが示される。

【0041】第 2 図に本発明の他の実施例に係る埋込型のポリマー光導波路を示す。本発明の光導波路は、基板 1 とクラッド層 2 の間に有機ジルコニウム化合物の被膜 4 とフッ素を含まない樹脂層 5 を有している。フッ素を含まない樹脂層 5 には、基板と密着性の高い任意のポリマーを使用することができる。例えばクラッド層 2 にフッ素化ポリイミド樹脂を用いた場合には、フッ素を含まない樹脂層 5 にはフッ素を含まないポリイミドを用いれば基板との密着性が向上する。分子構造中に Si 原子を有してシリコンや  $\text{SiO}_2$  と強い自己接着性を持つポリ

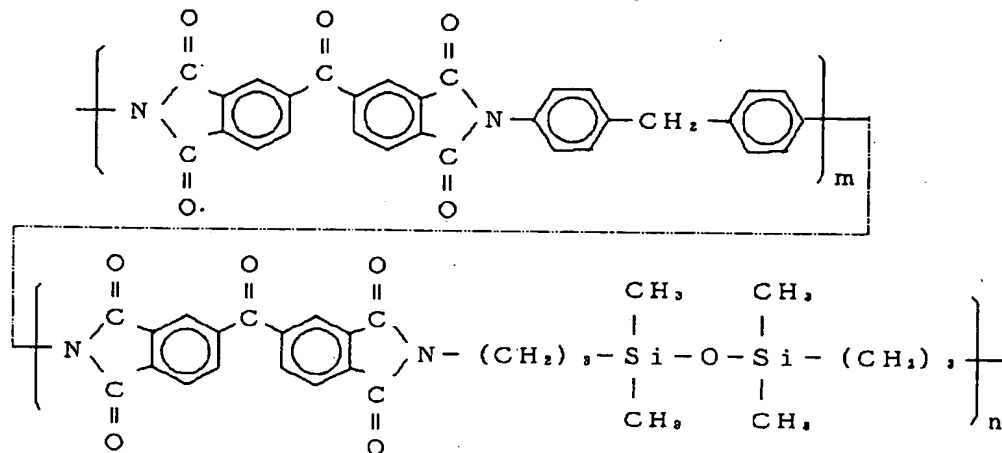
イミドシリコン樹脂をフッ素を含まない樹脂層 5 に用いても良い。また、フッ素を含有しないアクリル系樹脂や、フッ素を含有していないポリカーボネート系樹脂をフッ素を含まない樹脂層 5 に用いても良い。

【0042】次に、第2図を用いて本発明の具体的な実施方法について説明する。まず、シリコン基板 1 上に有機ジルコニウム化合物の被膜 4 を形成し、次に、ポリイ

ミドシリコン樹脂の前駆体であるポリアミド酸の N, N-ジメチルアセトアミド溶液をスピンナーにより塗布・ベークしてポリイミドシリコン樹脂からなるフッ素を含まない樹脂層 5 (厚さ 1.5 μm) を形成する。ポリイミドシリコン樹脂として、ここでは構造式

【0043】

【化1】

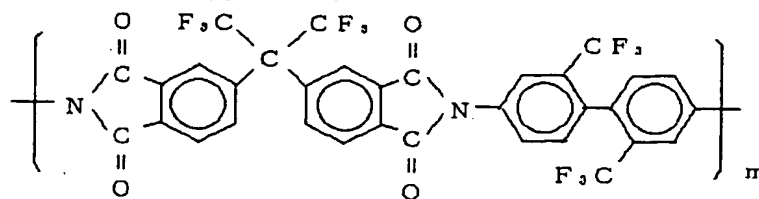


で示されるベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物 (BTDA) とメチレンジアニリン (MDA) 及びビス-γ-アミノプロピルテトラメチルジシロキサン (GAPD) との重合生成物を使用した。更に 2 種類のフッ素化ポリイミド樹脂 A, B の前駆体でポリアミド酸の N, N-ジメチルアセトアミド溶液をそれぞれ塗布・ベーク

して、ポリイミド A からなるクラッド層 2 (厚さ 10 μm) とコア層 3 (厚さ 7 μm) を形成する。フッ素化ポリイミド A は構造式

【0044】

【化2】

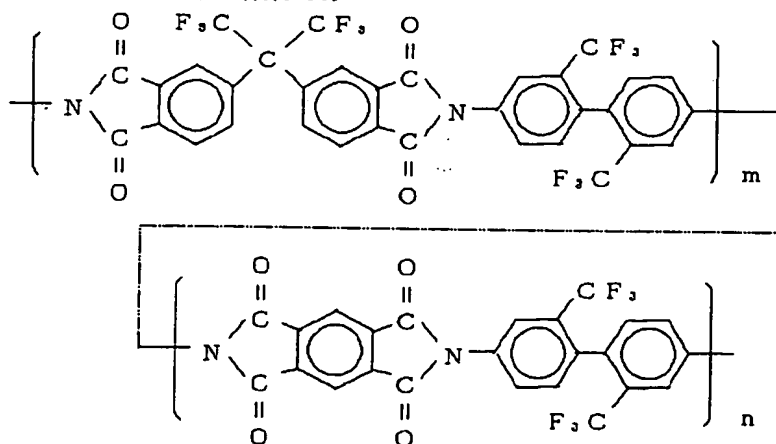


で表される 2, 2'-ビス (トリフルオロメチル) -4, 4'-ジアミノビフェニル (TFDB) と 2, 2'-ビス (3, 4-ジカルボキシフェニル) ヘキサフルオロプロパン二無水物 (6FDA) との重合生成物であ

る。また、フッ素化ポリイミド樹脂 B は構造式

【0045】

【化3】



で表される TFDB と 6FDA 及びピロメリット酸二無

水物 (PMDA) との重合生成物であり、コア層 3 の屈

折率がクラッド層 2 の屈折率より約 0.3% 大きくなるように 6FDA と PMDA の割合 (すなわち  $m$  と  $n$  の割合) を 4:1 とした。次に、酸素の反応性イオンエッチングによってコア層 3 の一部を除去して導波路パターンを形成し、フッ素化ポリイミド樹脂 A の前駆体であるポリアミド酸の N, N-ジメチルアセトアミド溶液を塗布・ベークして更にクラッド層 (厚さ  $10\mu\text{m}$ ) を設けた。作製した光導波路の伝搬損失は、波長  $1.3\mu\text{m}$  において、 $0.3\text{dB}/\text{cm}$  であった。これは、同じフッ素化ポリイミド樹脂を用いて作製した従来の光導波路

(図 9) と同等の小さな値である。作製した光導波路のプレッシャークッカー試験を行ったところ、従来の光導波路 (第 9 図)、フッ素を含まない樹脂層のみを有する光導波路 (第 10 図)、有機ジルコニウム化合物の被覆のみを有する光導波路 (第 11 図) では、クラッド層 2 と基板 1 との間で剥離を生じたのに対して、本発明の有機ジルコニウム化合物の被膜とフッ素を含まない樹脂層とを有する素子では剥離が見られず、密着性の向上及び長期信頼性の向上が確認できた。上記説明は、特に埋込型の光導波路をエッチングを用いて作製する場合について説明したが、本発明は上部クラッド層の無いリッジ型の光導波路についても第 3 図に示すように同様に実施することができる。また、コア層に感光性のポリマーを用いてその一部に光を照射して屈折率を小さくすることを用いて作製する埋込型の光導波路についても図 4 に示すように同様に実施できる。また、コア層に前記とは異なる感光性のポリマーを用いてその一部に光を照射して屈折率を大きくすることを用いて作製する埋込型の光導波路についても第 5 図に示すように同様に実施できる。更に、基板及び基板の表面の材質は  $\text{SiO}_2$ 、石英、 $\text{SiN}_x$  等の他のいかなる無機材料であっても同様の効果が期待できる。

【0046】本発明の実施例に係るポリマー光集積回路の一例である光スイッチを図 6 (a) (b) に示す。本  $1\times 4$  光スイッチは、導波路上に薄膜ヒータ電極 10 を有し、該ヒータにより導波路を加熱して屈折率を変化させることによって光路の切り替えを行う。本光スイッチは以下のプロセスで作製した。まず、前実施例と同様にシリコン基板 1 上に有機ジルコニウム化合物の被膜 4 を形成し、次に、ポリイミドシリコン樹脂前駆体のポリアミド酸の N, N-ジメチルアセトアミド溶液、及び、フッ素化ポリイミド樹脂 A, B の前駆体ポリアミド酸の N, N-ジメチルアセトアミド溶液をそれぞれ順次塗布・ベークすることによりポリイミドシリコン樹脂からなるフッ素を含まない樹脂層 5 (厚さ  $1.5\mu\text{m}$ )、フッ素化ポリイミド樹脂 A からなる下部クラッド層 2 (厚さ  $10\mu\text{m}$ )、フッ素化ポリイミド樹脂 B からなるコア層 3 (厚さ  $7\mu\text{m}$ ) を積層する。次に酸素の反応性イオンエッチングを用いてコア層の一部を除去して、導波路パターン (分岐構造を含む) を形成する。次に、フッ素

化ポリイミド樹脂 A の前駆体であるアミド酸溶液を塗布・ベークしてフッ素化ポリイミド樹脂 A からなる上部クラッド層 2' を形成し、Cr 薄膜ヒータ 10 を設ける。最後に素子端面に光を入出力するための光ファイバ 11 (計 5 本) を接着した。作製した光スイッチの挿入損失は約  $4\text{dB}$  であり、各ヒータに約  $40\text{mW}$  の電力を与えることにより、消光比  $20\text{dB}$  以上でスイッチングした。また、ヒータ電流の ON・OFF を 1 万回以上繰り返しても、ポリマーが基板から剥がれることはなかった。これに対して、有機ジルコニウム化合物の被膜及びフッ素を含まない樹脂層を有しない従来の素子ではヒータ電流の ON・OFF により、ポリマー導波路が基板から剥離した。作製した  $1\times 4$  光スイッチを組み合わせて  $4\times 4$  光スイッチ (図 7) を構成した。

【0047】この  $4\times 4$  の光スイッチを各局に設置して光通信装置を構成した (図 8)。本光通信装置は、通常、局 A と局 B、局 B と局 C、局 C と局 A がそれぞれ再短距離の光ファイバ 1 本を用いて通信を行っている。しかし、例えば局 A と局 B の間で光ファイバが断線した場合には、各局の光スイッチを切り替えることにより局 A と局 B の間の通信を、局 A と局 C の間のファイバ、局 C の光スイッチ、局 C と局 B の間のファイバを介して行うことができる。本来光通信装置は長期に渡って正常に動作した。

【0048】以上の実施例により、基板との密着性が高く信頼性が高いポリマー光導波路、光集積回路、光モジュールを提供できる。また、それらを用いて光通信装置を構成することにより信頼性の高い光通信装置を提供できる。本発明の実施例では、基板との密着性が高く信頼性が高いポリマー光導波路、光集積回路、光モジュールを提供できる。また、それらを用いて光通信装置を構成することにより信頼性の高い光通信装置を提供できるので、産業上の利用価値はきわめて大きい。

【0049】

【発明の効果】本発明によれば、基板に対するフッ素を含むポリイミド膜の接着性を上げ、光学素子の信頼性を向上させることができ、基板との密着性が高く信頼性が高いポリマー光導波路、光集積回路、光モジュールを提供できる。それらを用いて光通信装置を構成することにより信頼性の高い光通信装置を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明の実施例および比較例の接着性試験の結果を示すグラフ。

【図 2】本発明の他の実施例に係る埋込型のポリマー光導波路の斜視図。

【図 3】上部クラッド層の無いリッジ型の光導波路の斜視図。

【図 4】埋込型の光導波路の斜視図。

【図 5】他の埋込型の光導波路の斜視図。

【図 6】ポリマー光集積回路の一例である光スイッチの

平面図及びA-A'断面図。

【図7】光スイッチの構成を説明する平面図。

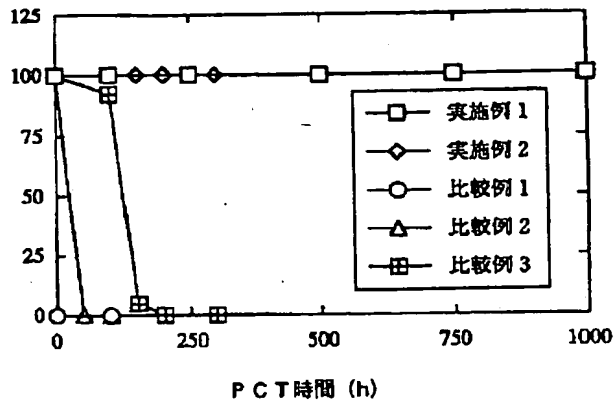
【図8】光通信装置の構成を説明する平面図。

【図9】従来の光導波路の斜視図。

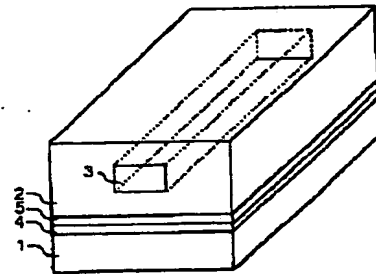
【図10】フッ素を含まない樹脂層のみを有する光導波路の斜視図。

【図11】有機ジルコニウム化合物の被覆のみを有する光導波路の斜視図。

【図1】

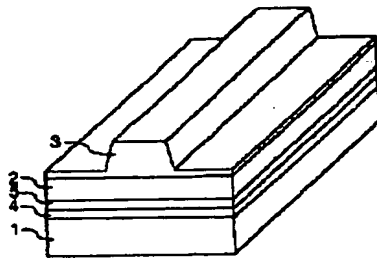


【図2】

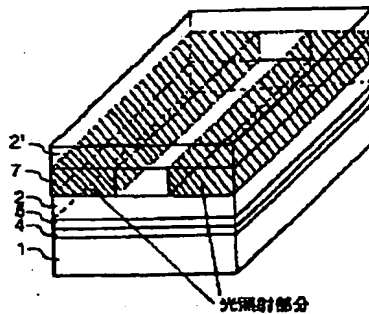


- 1: 基板
- 2: クラッド層
- 3: コア層
- 4: 有機ジルコニウム化合物の被覆
- 5: フッ素を含まない樹脂層

【図3】

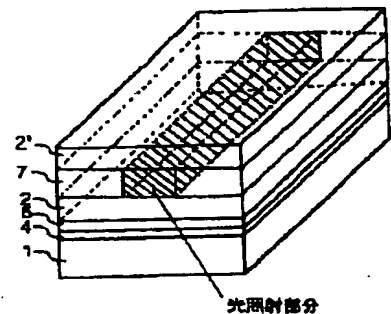


【図4】



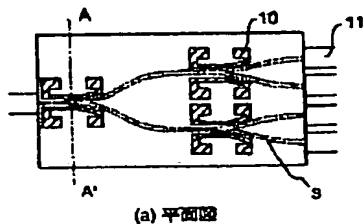
光照射部分

【図5】

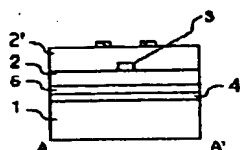


光照射部分

【図6】



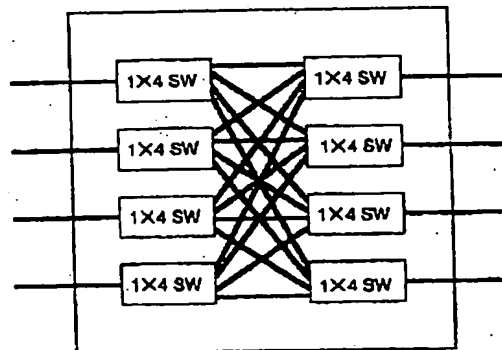
(a) 平面図



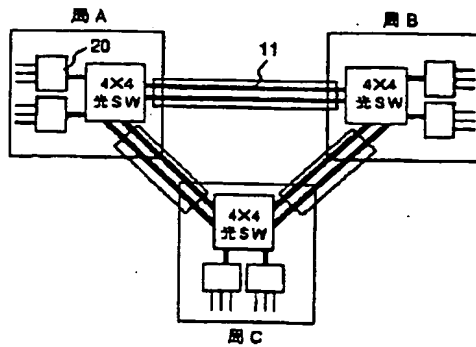
(b) A-A'断面図

10: ヒータ電極  
11: 光ファイバ

【図7】

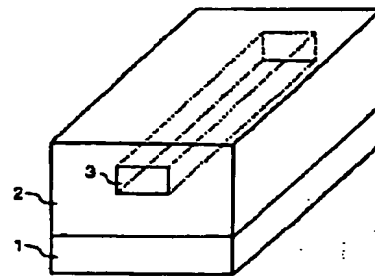


【図8】

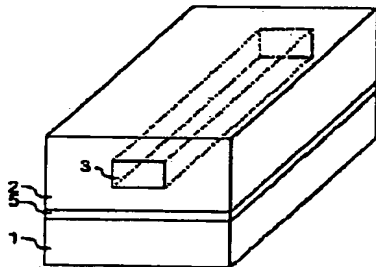


20: 光伝送装置

【図9】

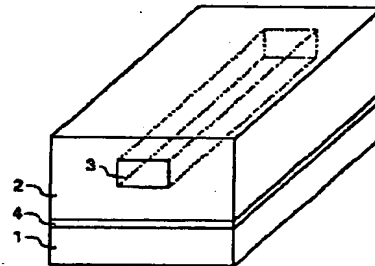


【図10】



1: 基板  
2: クラッド層  
3: コア層  
5: フッ素を含まない樹脂層

【図11】



1: 基板  
2: クラッド層  
3: コア層  
4: 有機シリコン化合物の被膜

フロントページの続き

- (72)発明者 高橋 亨  
茨城県つくば市和台48 日立化成工業株式  
会社総合研究所内
- (72)発明者 本田 裕  
茨城県つくば市和台48 日立化成工業株式  
会社総合研究所内
- (72)発明者 鯉渕 滋  
茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化  
成工業株式会社山崎事業所内
- (72)発明者 井戸 立身  
東京都国分寺市東恋ヶ窪一丁目280番地  
株式会社日立製作所中央研究所内

- (72)発明者 辻 伸二  
東京都国分寺市東恋ヶ窪一丁目280番地  
株式会社日立製作所中央研究所内
- (72)発明者 長良 高光  
東京都国分寺市東恋ヶ窪一丁目280番地  
日立超LSIエンジニアリング株式会社内
- Fターム(参考) 2H047 KA04 KA05 KA12 LA00 LA12  
PA02 PA21 PA24 PA28 QA05  
QA07 RA00 TA00  
2K002 AA02 AB04 BA13 CA06 CA30  
DA08 EA04 GA10 HA11  
2K009 BB01 CC32 DD01 EE00